

DE2521813

CAS

L3 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2011 ACS on STN

AN 1976:122830 CAPLUS

DN 84:122830

OREF 84:19955a,19958a

TI Highly reactive epoxide resins

IN Heeser, Rolf; Becker, Wilhelm; Mueller, Helmut

PA Hoechst A.-G., Fed. Rep. Ger.

SO Ger. Offen., 24 pp.

CODEN: GWXXBX

DT Patent

LA German

FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI DE 2521813	A1	19751204	DE 1975-2521813	19750516 <--
DE 2521813	B2	19770602		
JP 50161599	A	19751227	JP 1975-59180	19750517
PRAI CH 1974-6963	A	19740521		

AB Reaction products of epoxy resins and phenol novolak resins were prepd. which were hardened rapidly by dicyandiamide (I) [461-58-5]. Thus, 1320 g bisphenol A-epichlorohydrin copolymer [25068-38-6] with epoxide equivalent wt. 330 was heated to 140.degree., mixed with 55 g HCHO-phenol copolymer [9003-35-4] (OH no. 524) and 34.4 mg Na₂CO₃ (in 1 ml water), and heated at 165.degree. to prep. a resin with epoxide equivalent wt. 407. A mixt. of the resin with 4% I and 0.2% PhCH₂NMe₂ had gel time 7 min at 150.degree..

WPI

L7 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2011 THOMSON REUTERS on STN

AN 1975-81876W [197550]

TI Reactive aromatic epoxide resins - by reacting aromatic polyglycidyl ether with polyhydroxy phenol compound in presence of catalyst

DC A21

PA (FARH-C) HOECHST AG

CYC 2

PIA DE 2521813	A	19751204 (197550)*	DE	<--
JP 50161599	A	19751227 (197605)	JA	
DE 2521813	B	19770602 (197723)	DE	<--
PRAI CH 1974-6963		19740521		

AB DE 2521813 A UPAB: 20050815

Reactive epoxide resins with an epoxide equivalent of 200-5000 for prodn. of binders, laminates, powders and esp.prepregs consist essentially of prods. of formula (I): (where m is 2-6; R₂ is a group of formula (II); n is 0-6; R is H, Cl or Br; R' is -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -O-, or -SO₂-; R₃ is a group of formula (III); p is 0.1-1-4; and R₄ is H, CH₃, C₄H₉, C₉H₁₉ or a gp. of formula: or and are prepd. by heating polyglycidyl ethers of

formula (IV): where Z is a gp. of formula (IVa): with phenolic cpds. (V) of formula: (HO)m-R3, the ratio of the average MW of (IV):(V) being m-10M:1. The resins are highly reactive have short drying time, are storage stable and cure to highly crosslinked prods. with good mechanical and esp. electrical properties.

⑤1

Int. Cl. 2:

C 08 G 59-20

①9 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 25 21 813 A1

①1

Offenlegungsschrift 25 21 813

②1

Aktenzeichen: P 25 21 813.7

②2

Anmeldetag: 16. 5. 75

④3

Offenlegungstag: 4. 12. 75

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

21. 5. 74 Schweiz 6963-74

⑤4

Bezeichnung: Herstellung und Verwendung von hochreaktiven Epoxidharzen

⑦1

Anmelder: Hoechst AG, 6000 Frankfurt

⑦2

Erfinder: Heeser, Rolf, 2070 Ahrensburg; Becker, Wilhelm, Dipl.-Chem. Dr.;
Müller, Helmut, 2000 Hamburg

Akte: R 2343

Herstellung und Verwendung von hochreaktiven Epoxidharzen.

Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt/Main

Die Erfindung betrifft die Herstellung und die Verwendung von Epoxidharzen, welche sich durch eine erhöhte Reaktivität bei der Härtung mit Härtern, insbesondere Dicyandiamid auszeichnen. Ferner weisen deren Härtungsprodukte eine Verbesserung der physikalischen und chemischen Eigenschaften auf.

Epoxidharze, die ein Epoxidäquivalentgewicht im Bereich von 170 bis 5000 aufweisen, werden in großem Umfang für Überzüge und zum Imprägnieren von Stoffen, wie Glasfasergeweben, welche zu Schichtstoffen verarbeitet werden, verwendet.

Soweit diese hierfür verwendeten Epoxidharze mahlbar sind, können sie mit Härtungsmitteln und Beschleunigern sowie Pigmenten und weiteren Zusatzstoffen zu Epoxidharzpulvern verarbeitet werden und als Wirbelsinterpulver oder nach dem elektrostatischen Beschichtungsverfahren auf die zu schützenden Gegenstände aufgetragen und durch Einbrennen zum Kunststoff ausgehärtet werden. Diese Epoxidharzpulver müssen über einen längeren Zeitraum hinaus bei normaler Temperatur lagerbar sein, ohne ihre Beschaffenheit zu ändern, d.h.

das Pulver darf nicht zusammenbacken oder zusammensintern. Außerdem darf sich auch nicht die Härungszeit und der Schmelzbereich der Epoxidharz/Härtermischung verändern, um beim Beschichtungsprozeß immer unter gleichmäßigen Bedingungen arbeiten zu können. Dies wird jedoch bei den bisher üblichen Epoxidharz/Härter-Systemen, die zusätzlich einen Beschleuniger enthalten, nicht gewährleistet.

Zur Herstellung von Prepregs für Schichtpreßstoffe werden diese Harze in einem Lösungsmittel gelöst und mit einem Härtungsmittel und Katalysator versetzt verwendet.

Die Prepregs werden hergestellt, indem das eingesetzte Trägermaterial durch die Imprägnierlösung geführt und anschließend das Lösungsmittel in einem beheizten Trockenkanal verdampft wird. Die erhaltenen, partiell vernetzten Prepregs sind klebfrei und lagerbar. Zur Schichtpreßstoffherstellung werden, entsprechend der gewünschten Dicke, mehrere Prepregs aufeinander gelegt und in Etagenpressen bei Temperaturen von 120-200°C und Drücken von 20 - 100 bar verpreßt. Kupferfolien können ein- oder beidseitig mitverpreßt werden, sofern das Basismaterial für gedruckte Schaltungen verwendet werden soll.

Die bei der Prepreg-Trocknung eingestellte, partielle Vernetzung hängt von den Verarbeitungsbedingungen der Etagenpresse ab. Sie entspricht in erster Näherung der Gelierzeit des Harz-Härter-Systems. Die genaue Überprüfung erfolgt mittels der Flow-Test-Methode nach NEMA LI oder einer analogen Methode. Der eingestellte Fluß beträgt, unabhängig vom verwendeten Epoxidharz, in der Regel 15-20%, je nach Preßdruck, Temperatur und Wärmedurchgang der Etagenpresse.

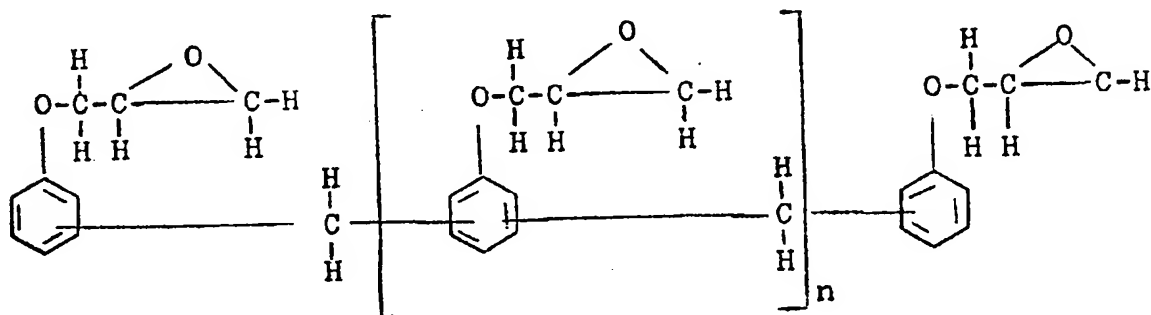
Die für einen Verarbeiter kritischen Daten eines Imprägniersystems sind nun einmal die Durchlaufzeit durch den Trocknungskanal, die direkt die Produktionskapazität beeinflusst, und zum anderen das Verhalten des Prepregharzes bei Wiedererweichen unter Preßbedingungen, wo bei ungenügender Reaktivität ein Schiebefluß auftreten kann, d.h. Prepregs "schwimmen" aus der Presse.

Zur Beseitigung der ungenügenden Reaktivität von Epoxidharzen

wurden verschiedene Vorschläge schon beschrieben. Das imprägnierte Gewebe kann im Trockenkanal längere Zeit erwärmt werden, um eine stärkere Härtung durchzuführen.

Dies ist jedoch ungünstig, da hierbei die Produktionskapazität der Vorrichtung verringert wird. Eine andere Möglichkeit besteht in einer Erhöhung der zur Herstellung der Schichtpreßstoffe verwendeten Katalysatormenge. Dies führt jedoch zu unerwünschten Nebenwirkungen, z.B. einer Änderung der Polymerisatstruktur, die sich in einer Verschlechterung der mechanischen und insbesondere der dielektrischen Eigenschaften auswirkt. Hohe Aminosäurekonzentrationen führen gelegentlich zu einer unerwünschten Dunkelfärbung des Produktes. Auch ist die Lagerungsfähigkeit der Epoxidharzzubereitung bei der höheren Katalysatorkonzentration geringer, da eine rasche Viskositätszunahme oder Gelierung auftreten kann.

Nach den Angaben in der DE-OS 1 643 309 wird für dieses Einsatzgebiet ein Epoxidharz, das eine phenolische Dihydroxyverbindung und den Diglycidyläther einer dihydroxyphenolischen Verbindung enthält, verwendet, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es auch einen epoxidierten Novolak der allgemeinen Formel



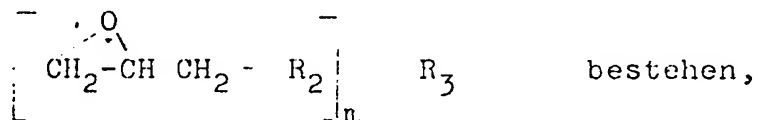
worin n Werte zwischen 0,1 und 5 darstellt, enthält und die Konzentration des epoxidierten Novolaks im Bereich von 1 bis 50 Teilen pro 100 Teile Harz liegt, enthält.

Diese bekannte Epoxidharzzubereitung weist verschiedene Nachteile auf. Zum einen ist die kostspielige Synthese eines Novolakglycidyläthers notwendig. Weiterhin sind die mechanischen und chemischen Eigenschaften der hiermit herstellbaren Schichtstoffe noch nicht für alle Einsatzzwecke befriedigend.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nun, hochreaktive

Epoxidharze zur Verfügung zu stellen, bei deren Verwendung die vorstehend genannten Nachteile nicht auftreten, bzw. weitgehend unterdrückt werden.

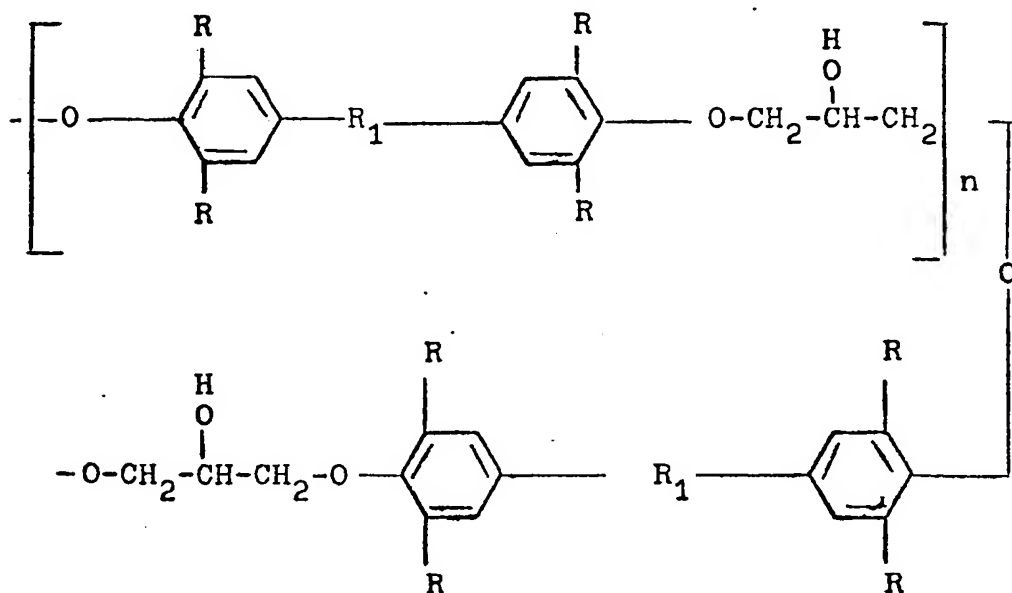
Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Herstellen von reaktiven Epoxidharzen mit Epoxidäquivalenten von etwa 200 bis etwa 5000, die hauptsächlich aus Produkten der Formel



worin

n einen durchschnittlichen Wert größer als 2, aber weniger als 6, wobei die Zwischenwerte auch gebrochene Zahlen sein können, darstellt,

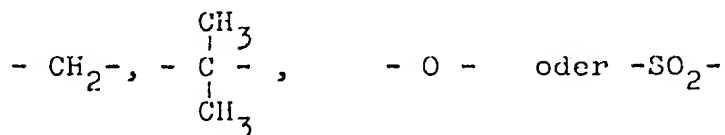
R₂ den Rest



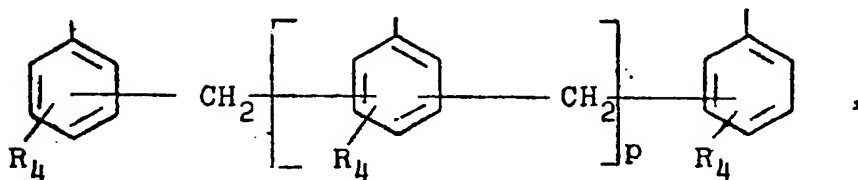
bedeutet,

wobei n eine ganze Zahl von Null bis 6 darstellt, R einen H-, Cl-, oder Br- Rest bedeutet, wobei R unter sich gleich oder verschieden sein kann,

und R₁ einen Rest der folgenden Formel darstellt

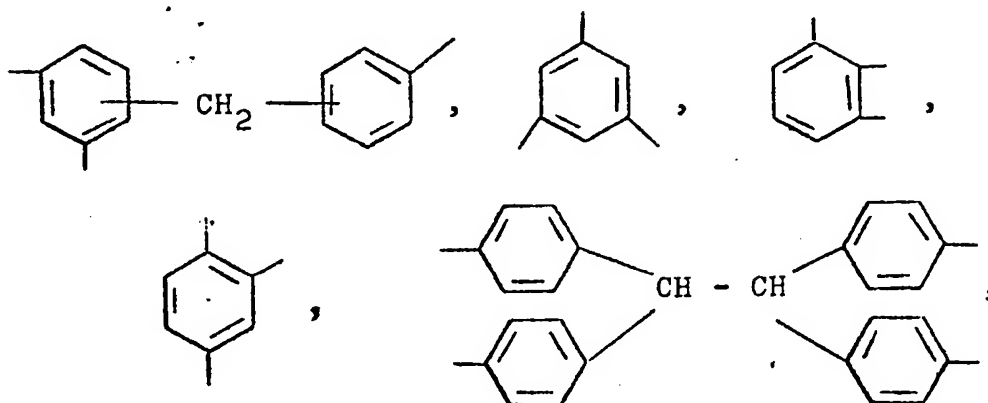


und R₃ folgender Bedeutung hat

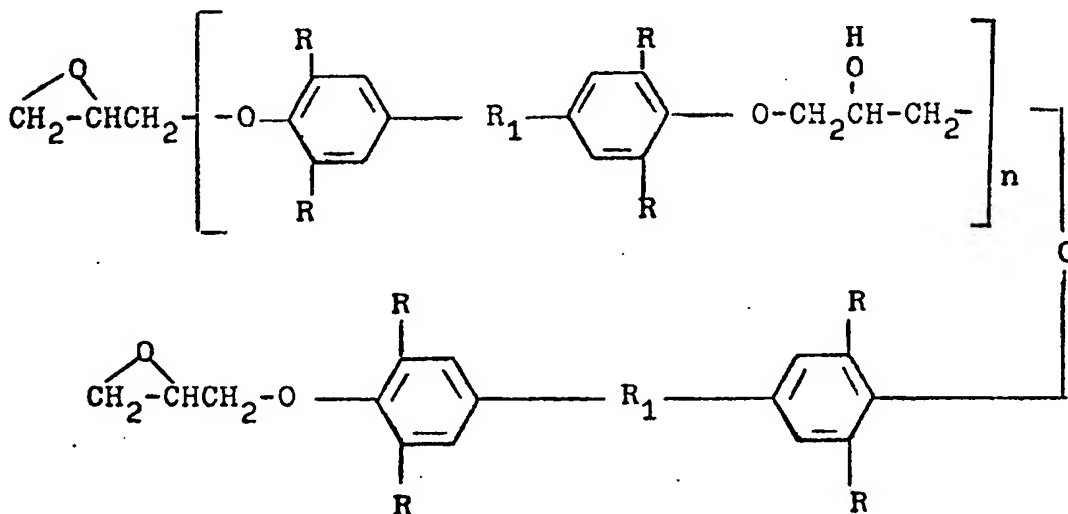


p Zahlen zwischen 0,1 und 4 und

$\text{R}_4 = \text{H-}, \text{CH}_3\text{-}, \text{C}_4\text{H}_9\text{-}$ oder $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{-}$ bedeutet,



dadurch gekennzeichnet, daß Polyglycidyläther mit der Formel



in der n, R und R_1 die schon genannte Bedeutung besitzen, mit phenolische Hydroxylgruppen tragenden Verbindungen mit der allgemeinen Formel $[\text{HO-}]_m\text{R}_3$, wobei R_3 und m die genannte Bedeutung haben, im Verhältnis der durchschnittlichen Molgewichte des Polyglycidyläthers zu phenolische Hydroxylgruppen tragenden Verbindungen von mindestens m : 1 bis 10m : 1 durch Erhitzen unter kondensierenden Bedingungen umgesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann durch Vermengen der Reaktionspartner unter Zugabe von Katalysatoren durch Erwärmen auf 100 bis

200°C, bevorzugt 150 bis 175°C, in der Schmelze durchgeführt werden. Hierfür werden Reaktionszeiten von etwa 1 bis 10 Std. benötigt. Es ist aber auch möglich, die Umsetzung in Anwesenheit von inerten Lösungsmitteln durchzuführen, wobei etwa der gleiche Temperaturbereich und etwa die gleiche Reaktionszeit Verwendung finden kann. Weiterhin ist es möglich, den Polyglycidyläther im Reaktionsgefäß vorzulegen und die umzusetzende phenolische Komponente allmählich, gegebenenfalls mit einem Katalysator vermischt, zuzusetzen, und zwar mit einer solchen Zugabegeschwindigkeit, die etwa der Umsetzungsgeschwindigkeit entspricht. Auch hierfür sind die schon genannten Reaktionstemperaturen und Reaktionszeiten geeignet. Soweit unter Verwendung von inerten Lösungsmitteln gearbeitet wird, können diese teilweise oder ganz durch Destillation abgetrennt werden.

Die so erhaltenen rohen Umsetzungsprodukte benötigen im allgemeinen für die gewerbliche Verwertung keine besonderen Reinigungsoperationen.

Bei der Durchführung der Umsetzung arbeitet man im Verhältnis der durchschnittlichen Molgewichte des Polyglycidyläthers zu phenolische Hydroxylgruppen tragenden Verbindungen von mindestens $m : 1$ bis $10m : 1$. Diese Angabe bedeutet, wenn die phenolische Komponente mit der Formel $[HO-]_m R_3$ so aufgebaut ist, daß m den Wert 4 darstellt, so kann das Verhältnis des Polyglycidyläthers zu dieser phenolischen Komponente mindestens $4 : 1$ bis $40 : 1$ betragen, wobei der Bereich von 7 bis $15 : 1$ bevorzugt wird.

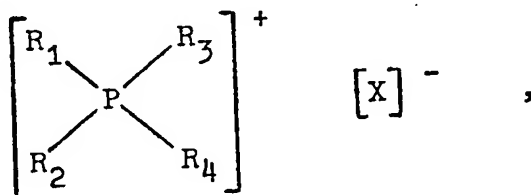
Setzt man als phenolische Hydroxylgruppen tragende Verbindung einen Phenolnovolak des durchschnittlichen Kondensationsgrades $p = 1,6$ und damit der durchschnittlichen Funktionalität $m = 3,6$, bezogen auf die phenolischen Hydroxylgruppen, ein, können daher die beiden Komponenten z.B. im Verhältnis $3,6$ bis $36 : 1$ umgesetzt werden, wobei der Bereich von $4,2$ bis $6,5 : 1$ bevorzugt wird. Bei einem Phenolnovolak der durchschnittlichen Funktionalität $m = 4,2$ können die beiden Komponenten z.B. im Verhältnis $4,2$ bis $42 : 1$ umgesetzt werden, wobei der Bereich von 10 bis $26 : 1$ bevorzugt wird. Bei trifunktionellen Phenolen ($m = 3$) können die Komponenten im Verhältnis 3 bis $30 : 1$ eingesetzt werden, wobei der Bereich von $3,5$ bis $6,0 : 1$ bevorzugt wird.

Soweit bei den vorstehend angegebenen Umsetzungsverhältnissen der Polyglycidyläther im Überschuß eingesetzt wird, entsteht ein Gemisch, welches das gewünschte Reaktionsprodukt und Ausgangs-Polyglycidyläther enthält.

Als Ausgangsharze für die Umsetzung können Epoxidharze auf Basis von Bisphenolen und Epichlorhydrin mit Epoxidäquivalenten von 170 bis 1000 eingesetzt werden, wobei als Bisphenol Bisphenol A (4,4'-Dihydroxydiphenylpropan), Tetrabrombisphenol, Bisphenol F (Dihydroxydiphenylmethan-Isomerengemisch), 4,4'-Dihydroxydiphenyloxid und 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon zugrundeliegen kann.

Jeder der gut bekannten Katalysatoren zur Herstellung von Epoxidharzen kann bei der Herstellung dieser reaktiven Epoxidharze verwendet werden. Zu geeigneten Katalysatoren gehören beispielsweise Triäthylamin, Tri-n-propylamin, Tri-n-butylamin und N-Methylmorpholin, Natriumcarbonat, Lithiumcarbonat, Lithiumnaphthenat, Tetramethylammoniumbromid, Tetraäthylammoniumbromid, Cholinchlorid und weitere quartäre Ammoniumverbindungen und Phosphoniumverbindungen oder Verbindungen aus der Klasse der Phosphorane.

Als Phosphoniumverbindungen seien beispielhaft genannt Verbindungen mit der Formel

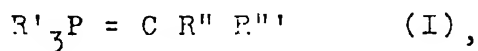


in der X ein Halogenatom, wie Chlor, Brom oder Jod, R_1 , R_2 und R_3 gleiche oder verschiedene einwertige Kohlenwasserstoffreste und R_4 ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der auch durch eine Carbonyl-, Carboxyester-, Nitril- oder Carbonamidgruppe substituiert sein kann.

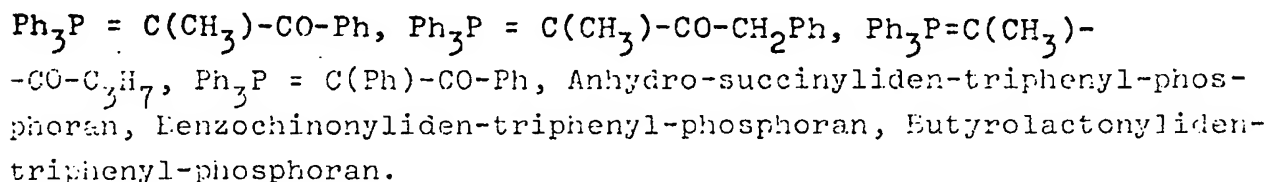
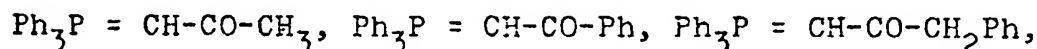
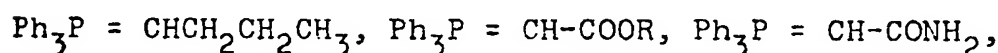
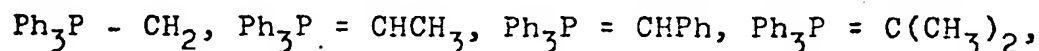
R_1 , R_2 und R_3 sind vorzugsweise Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Arylalkylgruppen mit nicht mehr als je 25 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, z.B. Phenyl-, Butyl-, Octyl-, Lauryl-, Hexadecyl- oder Cyclohexylgruppen. R_4 ist vorzugsweise eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie eine Methyl-, Äthyl-, Propyl-, n-Butyl-, sek.-Butyl- und n-Decylgruppe.

Beispiele von Phosphoniumhalogeniden, die erfindungsgemäß als Katalysatoren brauchbar sind, sind Methyl-triphenylphosphoniumjodid, Äthyl-triphenylphosphoniumjodid, Propyl-triphenylphosphoniumjodid, n-Butyl-triphenylphosphoniumjodid, n-Octyl-triphenylphosphoniumjodid, Methyl-tributylphosphoniumjodid, Äthyl-triphenylphosphoniumchlorid, n-Butyl-triphenylphosphoniumchlorid und Äthyl-triphenylphosphoniumbromid. Bevorzugte Phosphoniumhalogenide sind Triphenylalkylphosphoniumhalogenide.

Als Beispiele für die Verbindungen aus der Klasse der Phosphorane werden Alkylenphosphorane der allgemeinen Formel

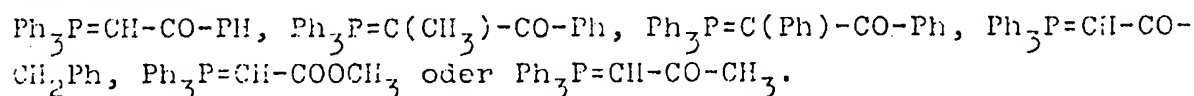


worin R' aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen und R'' und R''' Wasserstoff- oder Kohlenwasserstoffreste mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen bedeuten, die auch durch Carbonyl-Carboxyestergruppen oder Carbonamidgruppen substituiert oder die auch zu einem Ring geschlossen sein können, genannt:



Eine Zusammenstellung der aus der Literatur bekannten Phosphinalkylene findet sich bei U. Schöllkopf, Angew. Chemie 71,273 (1959).

Alkylenphosphorane, die eine β -ständige Carbonylgruppe tragen, zeichnen sich durch besondere Stabilität aus und werden bevorzugt eingesetzt, z.B.



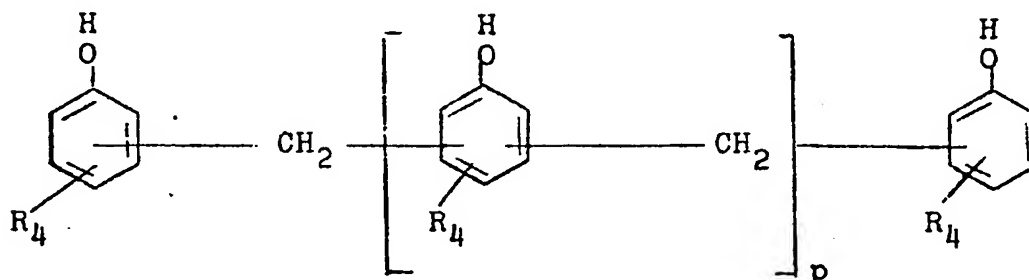
Eine besondere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des eingesetzten

509849/0882

BAD ORIGINAL

Katalysators zwischen 0,2 und 1 Mol-%, insbesondere zwischen 0,25 und 0,75 Mol-%, bezogen auf die phenolische Hydroxylgruppen tragende Verbindung, beträgt.

Als phenolische Komponenten, die mehr als 2, aber weniger als 6 phenolische Hydroxylgruppen enthalten, können eingesetzt werden: Phloroglucin, Pyrogallol, Hydroxyhydrochinon, Bis-(dihydroxyphenyl)-methan, Tetra-(p-hydroxyphenyl)-äthan, sowie die allgemein als Novolake bekannten Harze, die sich durch folgende Strukturformel darstellen lassen:



worin der mittlere Wert von p zwischen 0,1 und etwa 4 liegt. Der bevorzugte Novolak weist einen mittleren Wert für p zwischen etwa 1 und 3 auf. R_4 kann H- , $\text{CH}_3\text{-}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{-}$, oder $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{-}$ bedeuten.

Die erfindungsgemäß hergestellten Harze gestatten nun eine, im Vergleich zum derzeitigen Stand, erheblich schnellere Trocknungszeit. Außerdem wird aufgrund der hohen Reaktivität ein mögliches Auftreten von Schiebefluß verhindert.

Außerdem gestatten die erfindungsgemäß hergestellten Harze aufgrund des hohen Vernetzungsgrades die Fertigung von wärmeformbeständigeren Produkten.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter.

Folgende Novolake wurden verwendet:

1. Phenolnovolak

300 g Phenol wurde mit 9 g Oxalsäure, in 18 g Wasser gelöst, versetzt und auf 100°C erwärmt. Innerhalb von 3 Stunden wurden unter Einschaltung eines Rückflußkühlers 369 g einer 37 gew.-%igen Formaldehydlösung zugesetzt. Ohne Vakuum wurde auf 120°C geheizt, wobei mit Hilfe eines Abscheiders ein hauptsächlich wässriges Destillat entfernt wurde. Unter vermindertem Druck von ca. 15 mm Hg

wurde der Ansatz auf 150°C erhitzt und 30 Min. bei diesen Bedingungen belassen, wobei das überschüssige Phenol weitgehend abdestilliert wurde.

Bei 150°C und 40 bis 50 mm Hg wurden 25 g deionisiertes Wasser innerhalb von 30 Min. zum Ansatz zugetropft, während gleichzeitig ein Gemisch aus Wasser und Phenol in der Vorlage aufgefangen wurde. (Diese Prozedur wird wiederholt, bis der Gehalt an freiem Phenol $< 0,5\%$ beträgt.)

Man erhält einen Phenolnovolak mit einem Gehalt an freiem Phenol von $< 0,1\%$, einem Kapillarschmelzpunkt von 42 - 45°C und einer Hydroxylzahl von 524. Der durchschnittliche Wert des Kondensationsgrades p liegt bei 1,6.

2. Phenolnovolak

500 g Phenol werden geschmolzen und mit 143 g wässriger 44 gew.-%iger Formaldehydlösung vermischt. Bei 70°C werden 5 g Oxalsäure zugesetzt. Nach Beendigung der exothermen Reaktion wird zum Sieden am Rückfluß erwärmt und innerhalb von 30 Min. mit weiteren 143 g wässriger 44-gew.-%iger Formaldehydlösung versetzt. Nach der Zugabe erhitzt man den Ansatz unter vorsichtigem Heizen noch 2 1/2 Stunden auf Rückflußtemperatur. Danach wird unter Einschaltung einer Vorlage bis 140°C unter Normaldruck und bei dieser Temperatur unter einem verminderten Druck von 20 bis 40 mm Hg weitgehend Phenol und Wasser abdestilliert.

Unter den gleichen Bedingungen werden innerhalb von 30 Min. 25 g deionisiertes Wasser zugetropft, wobei gleichzeitig ein Gemisch aus Phenol und Wasser in der Vorlage aufgefangen wird. (Diese Prozedur wird wiederholt, bis der Gehalt an freiem Phenol $< 0,5\%$ beträgt.)

Man erhält einen Phenolnovolak mit einem Gehalt an freiem Phenol von 0,1%, einem Kapillarschmelzpunkt von 91 - 110°C und einer Hydroxylzahl von 524. Der durchschnittliche Wert des Kondensationsgrades p liegt bei 2,2.

Beispiel 1:

1000 g eines Epoxidharzes auf Basis von Bisphenol A und

509849/0882

BAD ORIGINAL

Epichlorhydrin mit einem Epoxidäquivalent von 750 wurde unter einer Stickstoffatmosphäre auf 165°C erwärmt und mit 204 mg Anhydrosuccinylidetriphenylphosphoran versetzt. Bei der gleichen Temperatur wurden innerhalb von 6 Stdn. 20,2 g des Phenolnovolaks 2, gelöst in 100 ml Methyläthylketon, zugetropft, wobei das abdestillierende Lösungsmittel gleichzeitig in einer Vorlage aufgefangen wurde. Das Reaktionsgemisch wurde noch solange auf 165°C erwärmt, bis ein Epoxidäquivalent von 950 erreicht war.

Der Schmelzpunkt nach Durran betrug dann 100°C, die Viskosität einer 40 gew.-%igen Lösung in Butyldiglykol betrug 1435 cP, gemessen bei 25°C.

Beispiel 2:

1000 g eines Epoxidharzes auf Basis von Bisphenol A und Epichlorhydrin mit einem Epoxidäquivalent von 610 wurde unter einer Stickstoffatmosphäre auf 165°C erwärmt und mit 208 mg Anhydrosuccinylidetriphenylphosphoran versetzt. Bei der gleichen Temperatur wurden innerhalb von 7 Stdn. 47 g des Phenolnovolaks 1, gelöst in 150 ml Methyläthylketon, zugetropft, wobei das abdestillierende Lösungsmittel gleichzeitig in einer Vorlage aufgefangen wurde. Das Reaktionsgemisch wurde noch solange auf 165°C erwärmt bis ein Epoxidäquivalent von 964 erreicht war. Der Schmelzpunkt nach Durran betrug dann 105°C, die Viskosität einer 40 gew.-%igen Lösung in Butyldiglykol betrug 2030 cP, gemessen bei 25°C.

Beispiel 3:

1320 g eines Epoxidharzes auf Basis von Bisphenol A und Epichlorhydrin mit einem Epoxidäquivalent von 330 wurde unter einer Stickstoffatmosphäre auf 140°C erwärmt. 55 g des Phenolnovolaks 2 und 34,4 mg wasserfreies Natriumcarbonat in ca. 1 ml Wasser gelöst, wurden zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 165°C erwärmt und bei dieser Temperatur gehalten, bis ein Epoxidäquivalent von 400 erreicht war.

Das hochreaktive Epoxidharz hatte ein Epoxidäquivalent von 407, einen Schmelzpunkt nach Durran von 68°C und eine Viskosität in 30 gew.-%iger Lösung in Butanon von 5900 cP, gemessen bei 25°C.

Beispiel 4:

In gleicher Weise wurden aus

97 Gew.-% eines Epoxidharzes auf Basis von Bisphenol A und Epichlorhydrin mit einem Epoxidäquivalent von 347 und

3 Gew.-% des Novolaks 2 ein hochreaktives Epoxidharz hergestellt.

Die Kenndaten für das erhaltene Reaktionsprodukt lauten:

Epoxidäquivalent 409

Schmelzpunkt nach Durran 64°C

Viskosität 80 gew.-%ig

in Butanon 3920 cP (25°C)

Beispiel 5:

Es wurde entsprechend Beispiel 3 gearbeitet, jedoch wurden 94 Gew.-% eines Epoxidharzes auf Basis von Bisphenol A und Epichlorhydrin mit einem Epoxidäquivalent von 308 und 6 Gew.-% Phenolnovolak 2 eingesetzt.

Die Kenndaten für das erhaltene Reaktionsprodukt lauten:

Epoxidäquivalent 402

Schmelzpunkt nach Durran 78°C

Viskosität 80 gew.-%ig

in Butanon 37500 cP (25°C)

Die folgende Tabelle zeigt die starke Zunahme der Reaktivität der Reaktionsprodukte mit steigendem einkondensierten Novolakanteil

Bsp.	Gew.-% Novolak	Gelierzzeit (B-Zeit) bei 150°C
4	3	11 Min.
3	4	7 Min.
5	6	3 Min. 10 sek.

Die Gelierzzeit der erfindungsgemäß hergestellten hochreaktiven Epoxidharze wurde in homogenen Gemischen mit 4 Gew.-% Dicyandiamid und 0,2 Gew.-% Benzyltrimethylamin, bezogen auf die Menge des hochreaktiven Epoxidharzes, ermittelt.

Beispiele 6 bis 8:

Es wurde entsprechend Beispiel 3 gearbeitet, jedoch wurden folgende Mengen umgesetzt:

Bsp.	Epoxidharz auf Basis von Bisphenol A und Epichlorhydrin		Phenolnovolak 2
	Gew.-%	Epoxidäquivalent	Gew.-%
6	97	270	3
7	94	240	6
8	92	225	8

Es wurden Reaktionsprodukte mit folgenden Kenndaten erhalten:

Bei- spiel	Epoxidäquivalent	Schmelzpunkt nach Durran	Viskosität 80 Gew.-%ig in Butanon
6	303	42	1200 cP (25°C)
7	304	59	5100 cP (25°C)
8	297	62	6800 cP (25°C)

Die folgende Tabelle zeigt die starke Zunahme der Reaktivität der Reaktionsprodukte mit steigendem einkondensierten Novolakanteil.

Bsp.	Gew.-% Novolak	Gelierzzeit (B-Zeit) bei 150°C
6	3	13 Min.
7	6	5 Min.
8	8	3 Min. 45 sek.

Beispiel 9:

920 g eines Epoxidharzes auf Basis von Bisphenol A und

Epichlorhydrin mit einem Epoxidäquivalent von 185 wurden unter einer Stickstoffatmosphäre auf 140°C erwärmt, 80 g des Phenolnovolaks 2 und 25,6 mg Natriumcarbonat wasserfrei, in ca. 1 ml Wasser gelöst, wurden zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 165°C erwärmt und bei dieser Temperatur gehalten, bis ein Epoxidäquivalent von 240 erreicht war. Das hochreaktive Epoxidharz hatte ein Epoxidäquivalent von 242 und eine Viskosität in 80 gew.-%iger Lösung in Butanon von 720 cP, gemessen bei 25°C.

Beispiel 10:

Es wurde entsprechend den Angaben im Beispiel 9 gearbeitet, jedoch wurde 820 g des genannten Epoxidharzes mit 180 g des Phenolnovolaks 1 bis zu einem Epoxidäquivalent von 360 umgesetzt. Das hochreaktive Epoxidharz hatte ein Epoxidäquivalent von 365, einen Schmelzpunkt nach Durran von 75°C und eine Viskosität in 80 gew.-%iger Lösung in Butanon von 13750 cP, gemessen bei 25°C.

Beispiel 11:

a) Gemäß Beispiel 8 der DT-OS 1 643 497 wird auf Basis von Tetrabrombisphenol und Bisphenol A ein Epoxidharz hergestellt, das 24 Gew.-% Brom enthält.

216 g Tetrabrombisphenol, 147 g Bisphenol, 980 g Epichlorhydrin und 85 g Isobutanol wurden in einem mit Thermometer, Rührwerk und Rückflußkühler ausgerüsteten Dreihalskolben auf 85°C gehalten. Bei dieser Temperatur wurden in 2,5 Stdn. 83 g festes Natriumhydroxid portionsweise zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde noch 30 min lang auf 90°C gehalten. Anschließend wurde nach Installation einer Destillationsvorlage vorsichtig Vakuum angelegt und unter vermindertem Druck bei Temperaturen von anfänglich 60°C und schließlich 120°C überschüssiges Epichlorhydrin, Isobutanol und Reaktionswasser entfernt. Bei 120°C hielt man noch eine Stunde lang volles Vakuum (ca. 720-740 Torr) aufrecht. Man ließ dann auf 100°C abkühlen, und das Vakuum wurde durch Einleiten von CO₂ aufgehoben. Der Rückstand im Kolben wurde in 520 g Xylol gelöst und mit 390 g Wasser versetzt. Man verrührte das Wasser 10 min bei 90°C, um das ausgeschiedene Kochsalz aufzulösen. Man trennte dann die wässrige Phase ab, entwässerte die Xylollösung im Kreislauf unter Rückführung des trockenen

Xylols in den Kolben, entfernte nach der Kreislaufentwässerung noch ca. 50 g Xylol und filtrierte die Harzlösung. Anschließend wurde die Harzlösung in einem sauberen Kolben durch Vakuumdestillation vom Xylol befreit, zuletzt bei 150°C unter einem Vakuum von 720 bis 740 Torr, das 2 Stunden lang aufrecht gehalten wurde.

Man erhielt ein zähflüssiges Epoxidharz mit einem Epoxidäquivalent 255 und einer Höppler-Viskosität, gemessen bei 25°C, von 9000 P.

- b) Es wurde entsprechend den Angaben im Beispiel 9 gearbeitet, jedoch wurden 870 g des gemäß a erhaltenen bromhaltigen Epoxidharzes mit 130 g des Phenolnovolaks 1 bis zu einem Epoxidäquivalent von 440 umgesetzt. Das hochreaktive, ca. 21 Gew.-% Brom enthaltende Epoxidharz hatte ein Epoxidäquivalent von 444, einen Schmelzpunkt nach Durran von 74°C und eine Viskosität in 80 gew.-%iger Lösung in Aceton von 2250 cP, gemessen bei 25°C. Die Gelierzeit (B-Zeit) bei 150°C unter Zusatz von 4 Gew.-% Dicyandiamid und 0,5 Gew.-% Benzyläthylamin betrug 3 Min. 30 sek.

Dieses hochreaktive Epoxidharz ist für die Herstellung schwerentflammbarer Lamine besonders geeignet.

Vergleichsuntersuchungen zum Nachweis des erzielten technischen Fortschrittes:

Zur Vergleichsuntersuchung wurde ein Epoxidharz auf Basis von Bisphenol A und Epichlorhydrin mit einem Epoxidäquivalent von 943, einem Schmelzpunkt nach Durran von 93°C und einer Viskosität, 40-gew.-%ig gelöst in Butyldiglykol, von 630 cP, gemessen bei 25°C, verwendet. Die Gelierzeiten wurden an feingemahlten Proben aus Mischungen von 10 g des jeweiligen Harzes mit 0,5 g Dicyandiamid bei 155°C in einem Ölbad bestimmt.

Proben aus	Gelierzeiten
Harz gemäß Beispiel 1	5 - 5,5 Min.
Harz gemäß Beispiel 2	7 - 7,5 Min.
Vergleichsharz	17 - 18 Min.

Aus 64,5 Gew.-Teilen der erfindungsgemäß hergestellten Harze gemäß Beispiel 1 bzw. Beispiel 2, 1,5 Gew.-Teilen eines Polyacryl-esters als Verlaufmittel (z.B. Modaflow^(R)), 34 Gew.-Teilen eines Titandioxids vom Rutiltyp und 3,3 Gew.-Teilen Dicyandiamid wurden durch Vermahlen in einer Kugelmühle oder Extrudieren auf einem Doppelschneckenextruder und anschließendem Vermahlen Epoxidharzpulver hergestellt, die, auf Prüfblechen bei 140 bis 200°C in 60 bis 15 Min. eingebrannt, Beschichtungen mit sehr guten mechanischen Eigenschaften, sehr gutem Glanz und guter Chemikalienbeständigkeit gegenüber dem in gleicher Weise hergestellten Epoxidharzpulver aus dem Vergleichsharz aufwiesen. Diese Eigenschaften der mit den erfindungsgemäß hergestellten reaktiven Epoxidharzen hergestellten Pulverlacke änderten sich auch nicht, wenn die Epoxidharzpulver vor dem Einbrennen über einen Zeitraum von mehr als 3 Monaten gelagert wurden. Es konnte auch kein Zusammensintern des Epoxidharzpulvers beobachtet werden.

Aus den erfindungsgemäß hergestellten hochreaktiven Epoxidharzen der Beispiele 3 bis 11 wurden Schichtpreßstoffe entsprechend den Richtlinien der Normen NEMA LI bzw. DIN 40802 hergestellt. Die erfindungsgemäßen hochreaktiven Epoxidharze der Beispiele 3 bis 11 wurden 80 gew.-%ig in Butanon gelöst. 26 Gew.-Teile des jeweiligen Harzes, bezogen auf den Festkörper, wurden mit 3,8 Gew.-T. Dicyandiamid, 10 gew.-%ig in Methylglykol gelöst, und 0,2 Gew.-T. Benzyl-diethylamin vermischt. Die Lösung wurde mit Methylglykol auf einen Festkörpergehalt von 55 Gew.-% verdünnt. Mit dieser Lösung wurde ein mit Amino-Silanen ausgerüstetes Glas-filamentgewebe, z.B. US-Qualität 7628, Finish I589 imprägniert. Die partielle Vernetzung der Prepregs im Trockenkanal wurde so eingestellt, daß ein Harzausfluß von 15 Gew.-% bei der Verpressung von 4 Prepregstücken der Größe 100 x 100 mm bei 75 bar und 150°C eintrat.

Bestimmung des Harzausflusses:

Die Stücke wurden vor dem Verpressen ausgewogen. Nach dem Verpressen wurden ausgeflossene Harzteile mechanisch entfernt. Die zusammengepreßten Stücke wurden zurückgewogen. Dieser Harzausfluß entspricht bei einer Tafelfertigung von 1 x 2 m einem Wert von <1 Gew.-%.

Bei der eigentlichen Laminatherstellung wurden 8 Prepregs einseitig mit einer Kupferfolie von 35 μm Dicke bei 175°C und 75 bar 90 Min. lang verpreßt.

Die in dieser Weise hergestellten Schichtpreßstoffe waren 1,5 - 1,6 mm dick und besaßen einen Harzgehalt von 38 bis 42 Gew.-%. Die Bestimmung der Trichloräthylenaufnahme, des dielektrischen Verlustfaktors ϵ'' als Temperaturfunktion sowie der Tiegefestigkeit bei 150°C wurde nach dem Abätzen der Kupferfolie mit Hilfe einer wässrigen Eisen (III)-chlorid-Lösung entsprechend DIN 40302 vorgenommen.

Trichloräthylenaufnahme

Die Messung erfolgte in Anlehnung an die Norm NEMA LI 1-10.12 mit Probestücken von 50x50 mm.

Nach 60 Min. Trocknen der Probestücke im Umlufttrockenschrank bei 90°C und anschließender Abkühlung im Exsikkator wurde das Gewicht bestimmt und gleich 100% gesetzt. Danach wurden die Probestücke 2 Min. lang einer Trichloräthylendampf-atmosphäre ausgesetzt. Nach 30 Min. Trocknen an der Luft erfolgte die Rückwägung.

Schichtpreßstoff mit Harz gemäß Beispiel	Trichloräthylenaufnahme in Gew.-%
3	1,04
4	1,11
5	0,84
6	0,91
7	0,64
8	0,47
9	0,28
10	0,60
11	0,65
Schichtpreßstoff aus einem handelsüblichen Laminierharz 1.)	1,2-1,5
Schichtpreßstoff aus einem modi- fizierten handelsüblichen Lami- nierharz 2.)	0,65-0,85

1.) Es wurde ein handelsüblicher Polyglycidyläther mit einem Epoxidäquivalent von 450, einem Erweichungspunkt nach Durran von 68°C und einer Viskosität, 40 gew.-%ig in Butyldiglykol, von 135cP (25°C) eingesetzt.

2.) Es wurde ein handelsüblicher, modifizierter Polyglycidyläther mit einem Epoxidäquivalent von 405, einem Erweichungspunkt nach Durran von 57°C und einer Viskosität, 30 gew.-%ig in Butanon, von 5500 cP (25°C) eingesetzt.

Dielektrischer Verlustfaktor $\tan \delta$ als Funktion der Temperatur.

Die Messungen wurden nach DIN 53483 bei 1000 Hz durchgeführt. Zur Vorbehandlung wurden die Lamine entsprechend DIN 7735 2 Tage bei 105°C gelagert.

Schichtpreßstoff mit Harz gemäß Beispiel	Temperatur in °C bei $\tan \delta =$			
	10%o	20%o	35%o	60%o
3	111	119	125	130
4	108	116	122	128
5	113	121	127	132
6	113	123	129	135
7	121	129	135	141
8	124	133	139	146
9	130	142	150	159
10	100	109	114	120
11	118	127	133	139

Schichtpreßstoff aus einem handels- üblichen Laminier- harz	Temperatur in °C bei $\tan \delta =$			
	10%o	20%o	35%o	60%o
1.)	85-95	95-105	100-110	105-115

Schichtpreßstoff aus einem modi- fizierten han- delsüblichen Laminierharz	Temperatur in °C bei $\tan \delta =$			
	10%o	20%o	35%o	60%o
2.)	105-115	115-125	120-130	125-135

Biegefestigkeit (gemessen bei 150°C)

Die Messungen wurden nach ASTM D 790 mit 25,4 mm Probenbreiten bei 25,4 mm Auflagenabstand durchgeführt. Der Vorschub betrug nach DIN 7735 5 mm/Min.

Die Messungen erfolgten nach 1 stündiger Lagerung bei 150°C bei dieser Temperatur. Die folgende Tabelle enthält die prozentualen Restbiegefestigkeiten, wobei der als 100% gesetzte Ausgangswert die gemessene Biegefestigkeit bei 23°C war.

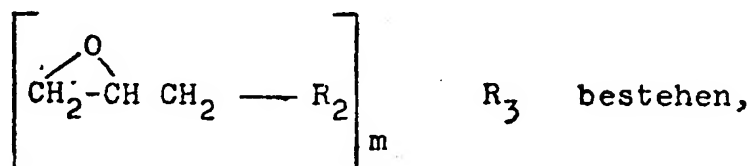
Tabelle:

Schichtpreßstoff mit Harz gemäß Beispiel	Restbiegefestigkeit, 150°C [%]
3	25
4	22
5	28
6	30
7	40
8	48
9	70
10	17
11	36
Schichtpreßstoff aus einem handelsüblichen Laminier- harz 1.)	<10
Schichtpreßstoff aus einem modifizierten handelsüblichen Laminierharz 2.)	20-35

Aus den Tabellen ist die Überlegenheit der Schichtpreßstoffe aus den erfindungsgemäß hergestellten hochreaktiven Epoxidharzen gegenüber denen aus den handelsüblichen Laminierharzen zu ersehen, insbesondere dann, wenn die hochreaktiven Epoxidharze die maximalen Mengen an mehr funktionellen phenolischen Verbindungen einkondensiert enthalten.

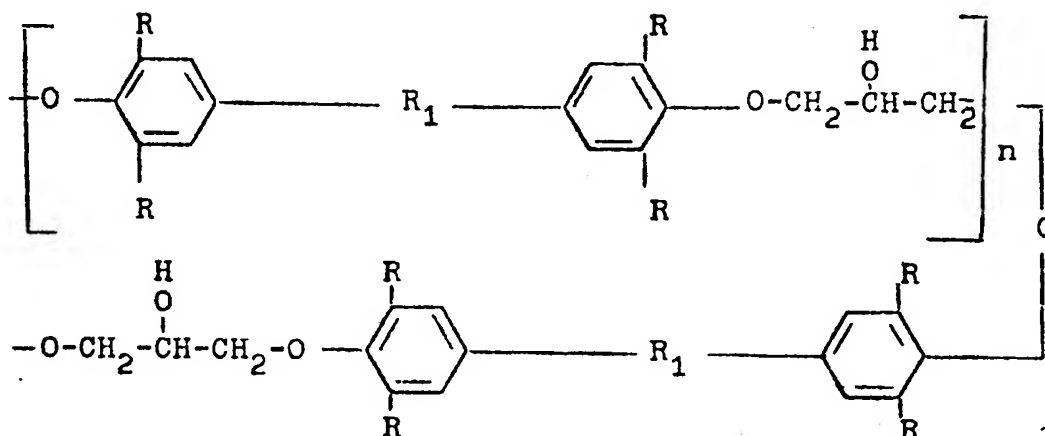
Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von reaktiven Epoxidharzen mit Epoxidäquivalenten von etwa 200 bis etwa 5000, die hauptsächlich aus Produkten der Formel



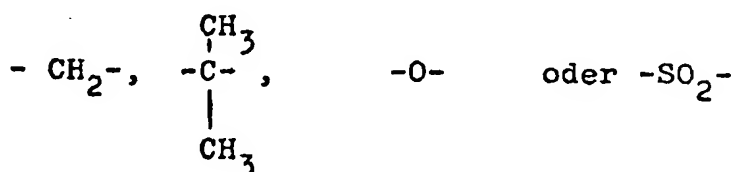
worin m einen durchschnittlichen Wert größer als 2, aber weniger als 6, wobei die Zwischenwerte auch gebrochene Zahlen sein können, darstellt,

R₂ den Rest

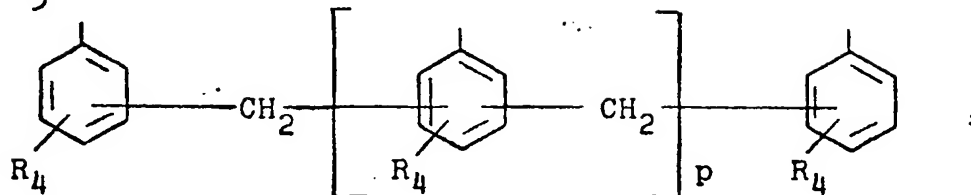


bedeutet, wobei n eine ganze Zahl von Null bis 6 darstellt, R einen H-, Cl- oder Br-Rest bedeutet, wobei R unter sich gleich oder verschieden sein kann und

R₁ einen Rest der folgenden Formel darstellt

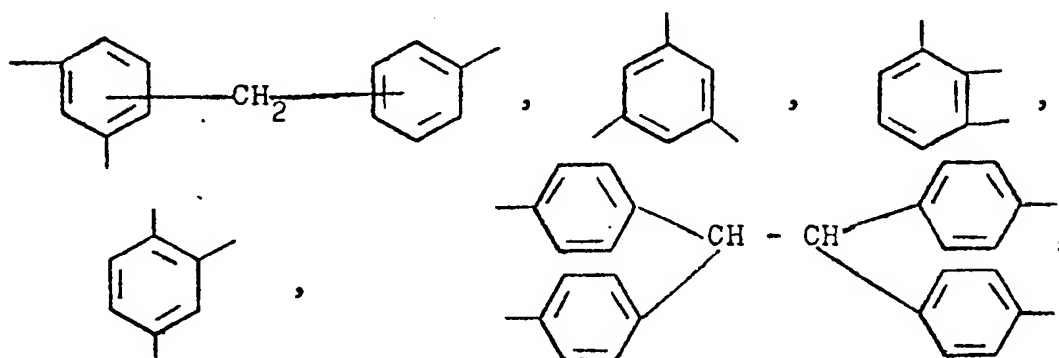


und R_3 folgende Bedeutung hat



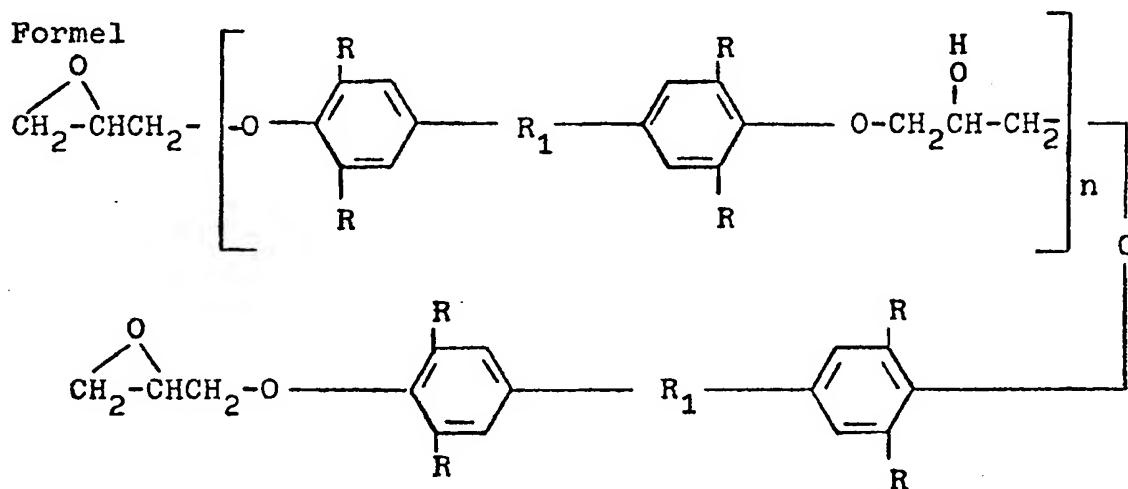
p Zahlen zwischen 0,1 und 4 und

$R_4 = \text{H-}, \text{CH}_3\text{-}, \text{C}_4\text{H}_9\text{-}$ oder $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{-}$ bedeutet,



dadurch gekennzeichnet, daß Polyglycidyläther mit der

Formel

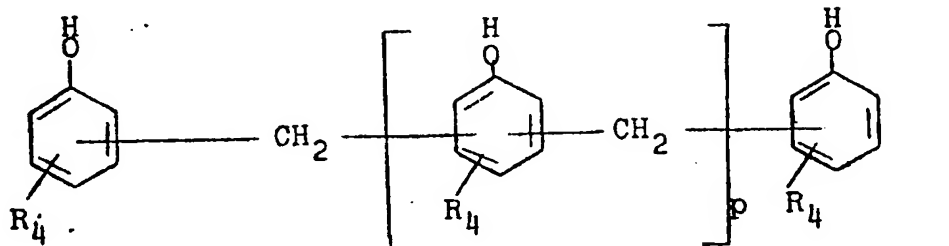


in der n , R und R_1 die schon genannte Bedeutung besitzen,

mit phenolische Hydroxylgruppen tragenden Verbindungen der allgemeinen Formel $[\text{HO-}]_m R_3$, wobei R_3 und m die genannte Bedeutung haben, im Verhältnis der durchschnittlichen Molgewichte des Polyglycidyläthers zu phenolische Hydroxylgruppen tragenden Verbindungen von mindestens $m : 1$ bis $10m : 1$ durch Erhitzen unter kondensierenden Bedingungen umgesetzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren durch Vermengen der Reaktionspartner unter Zugabe von Katalysatoren durch Erwärmen auf 100 bis 200°C, bevorzugt 150 bis 175°C, durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyglycidyläther im Reaktionsgefäß vorgelegt und die umzusetzende phenolische Komponente allmählich, gegebenenfalls mit einem Katalysator zugesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyglycidyläther Epoxidharze auf Basis von Bisphenolen und Epichlorhydrin mit Epoxidäquivalenten von 170 bis 1000 eingesetzt werden, wobei als Bisphenol Bisphenol A (4,4'-Dihydroxydiphenylpropan), Tetrabrombisphenol, Bisphenol F (Dihydroxydiphenylmethan-Isomerengemisch), 4,4'-Dihydroxydiphenyloxid und 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon zugrundeliegen, eingesetzt werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren Triäthylamin, Tri-n-propylamin, Tri-n-butylamin, N-Methylmorpholin, Natriumcarbonat, Lithiumcarbonat, Lithiumnaphthenat, Tetramethylammoniumbromid, Tetraäthylammoniumbromid, Cholinchlorid und andere quartäre Ammoniumverbindungen, Phosphoniumverbindungen oder Verbindungen aus der Klasse der Phosphorane, eingesetzt werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindung mit der allgemeinen Formel $\left[\text{HO-} \right]_m \text{R}_3$ phenolische Komponenten, die mehr als 2, aber weniger als 6 phenolische Hydroxylgruppen enthalten, eingesetzt werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als phenolische Komponenten Phloroglucin, Pyrogallol, Hydroxyhydrochinon, Bis-(dihydroxyphenyl)-methan, Tetra-(p-hydroxyphenyl)-äthan, sowie die allgemein als

Novolake bekannten Harze, die sich durch folgende Strukturformel darstellen lassen:



worin der mittlere Wert von p zwischen 0,1 und etwa 4 liegt, wobei der bevorzugte Novolak einen mittleren Wert für p zwischen etwa 1 und 3 aufweist und R_4 H-, CH_3 -, C_4H_9 -, oder C_9H_{19} - bedeutet, eingesetzt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als phenolische Komponente ein Novolak mit einem mittleren Wert für p zwischen 1 und 2 und R_4 gleich H- eingesetzt wird.
9. Verwendung der nach einem der Ansprüche 1 bis 8 erhaltenen reaktiven Epoxidharze für die Herstellung von Bindemitteln.
10. Verwendung der reaktiven Epoxidharze nach Anspruch 9 als Bindemittel für die Herstellung von Schichtpreßstoffen.
11. Verwendung der reaktiven Epoxidharze nach Anspruch 9 als Bindemittel für die Herstellung von Epoxidharzpulvern.